

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

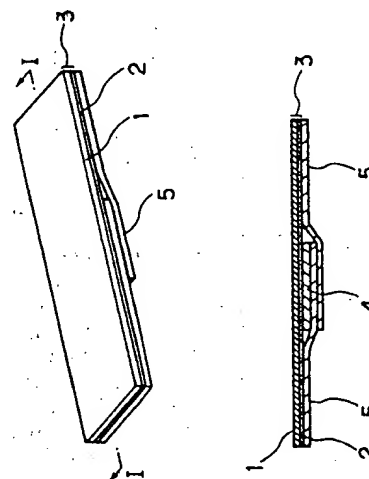
**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(54) **PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE TAPE AND MATERIAL FOR PROTECTING WOUNDED SURFACE**

- (11) 3-200885 (A) (43) 2.9.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 1-342947 (22) 28.12.1989  
 (71) TOYO KAGAKU K.K.(1) (72) KEIJI OKA(2)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C09J7/02, B32B7/10, C09J7/02

**PURPOSE:** To improve the air transmissible property and stretchability by providing an organopolysiloxane pressure-sensitive adhesive layer on one side of a nonwoven fabric of elastic polyurethane fibers.

**CONSTITUTION:** Elastic polyurethane fibers obtained by melt spinning a thermoplastic polyurethane elastomer are laid to form a layer wherein the filaments are bonded together at the contact points by themselves, thus giving a nonwoven fabric 1 having an air transmissible property of  $100\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$  or above, a thickness of  $100\text{--}700\mu\text{m}$ , a basis weight (X) of  $10\text{--}200\text{g}/\text{m}^2$ , and a bending resistance (Ymm) satisfying the relation:  $Y < 0.2X + 20$ . An organopolysiloxane pressure-sensitive adhesive having a viscosity of  $2,000\text{--}200,000\text{cP}$  is applied to one side of the nonwoven fabric 1 in a coating weight of  $5\text{--}50\text{g}/\text{m}^2$  to form a self-adhesive layer 2 thereon, thus giving a pressure-sensitive adhesive tape 3 having an elongation of at least 50%, a recovery of 80% or higher at 50% elongation, and a moisture permeability of at least  $1000\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs}$  as measured at 90% RH and  $40^\circ\text{C}$  for 24hr. A moisture-absorptive sheet 4 is stuck to approximately the central part of the self-adhesive layer 2 of the tape 3, and a release sheet 5 is stuck to the whole surface of the tape 3, thus giving a material for protecting a wounded surface.



(54) **SELF-ADHESIVE**

- (11) 3-200886 (A) (43) 2.9.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 1-340677 (22) 28.12.1989  
 (71) TOAGOSEI CHEM IND CO LTD(1) (72) TAKASHIRO AZUMA  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C09J151/00, C08F257/02, C08F265/06, C08F299/00

**PURPOSE:** To obtain a self-adhesive with an improved balance between the adhesiveness and the tack by the radical copolymerization of ethylene; a specified alkyl acrylate; a specified macromonomer, and a radical-polymerizable monomer.

**CONSTITUTION:** A self-adhesive comprising a graft copolymer is obtained by the radical copolymerization of 20-50wt.% ethylene; 20-70wt.% 2-14C alkyl acrylate (e.g. ethyl acrylate), 1-30wt.% macromonomer having a (meth)acryloyl group on one end of the molecule, a number-average molecular weight of 2,000 to 30,000, and a Tg of  $20^\circ\text{C}$  or higher, and 0-20wt.% radical-polymerizable monomer (e.g. acrylic acid) in the presence of 0.001-1wt.% based on the total monomers, radical polymerization initiator and chain transfer agent under a pressure of  $500\text{--}4,000\text{kg}/\text{cm}^2$  at  $50\text{--}400^\circ\text{C}$ .

(54) **METHOD FOR STAINPROOFING AND DEODORIZING TOILET BOWL**

- (11) 3-200887 (A) (43) 2.9.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 1-341185 (22) 28.12.1989  
 (71) NIPPON SODA CO LTD (72) NOBUAKI MIYAKOSHI(1)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C09K3/00, A61L9/01, C09K3/00, E03D9/02, C11D17/00

**PURPOSE:** To prevent staining due to metallic compounds and occurrence of scale by dissolving a molded material consisting of a solid acid and a subliming substance in water in a dissolving unit provided midway on a pipeline for toilet flushing water and allowing the solution to flow down along the surface of a toilet bowl into a trap thereof.

**CONSTITUTION:** 30-70wt.% acidic substance which is solid at ordinary temperature and whose aqueous solution of a concentration of 1wt.% or lower gives a pH of 5 or lower (e.g. citric acid) is mixed with at least 40wt.% subliming substance (e.g. p-dichlorobenzene), 70-30wt.% molding base material comprising a water-soluble polymer (e.g. polyethylene glycol) and/or a surface active agent, and a solubility modifier (e.g. calcium stearate), etc., and the mixture is molded to give a molded material containing 15-70wt.% subliming substance. The molded material is dissolved in water in a dissolving unit provided midway on a pipeline for toilet flushing water and having a float valve and a check valve. The solution is allowed to flow down along the surface of a toilet bowl into a trap thereof.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-200886

⑬ Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 平成3年(1991)9月2日
C 09 J 151/00	JDH	7142-4 J	
// C 08 F 257/02	MQH	7142-4 J	
265/06	MQM	7142-4 J	
289/00	MRM	6917-4 J	

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 粘着剤

⑯ 特 願 平1-340677

⑰ 出 願 平1(1989)12月28日

⑱ 発 明 者 東 貴 四 郎 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成化学工業株式会社研究所内

⑲ 出 願 人 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号

⑳ 出 願 人 日本石油化学株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

明 細 書

1. 発明の名称

粘着剤

2. 特許請求の範囲

1. (a) エチレン、(b) アルキル基の炭素数が2~14のアクリル酸アルキルから選ばれた一種または二種以上のアクリル酸アルキル、(c) 分子の片末端に(メタ)アクリロイル基を有し、数平均分子量が2,000~3,000でT<sub>g</sub>が20℃以上であるマクロモノマーおよび(d) その他のラジカル重合性単量体を、高圧下でラジカル共重合して得られるグラフト共重合体からなり、該グラフト共重合体における上記各成分の割合が、(a):20~50重量%、(b):20~70重量%、(c):1~30重量%および(d):0~20重量%である粘着剤。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 発明の目的

(産業上の利用分野)

本発明は、高圧ラジカル重合法によって生成さ

れる、エチレンとアクリル酸アルキルを主体とした共重合体を幹部とし、特定のマクロモノマー由来の重合体を枝部とするグラフト共重合体からなる粘着剤に関するものである。

(従来技術)

最近、ポリエチレン、ポリプロピレンあるいは二軸延伸ポリプロピレン(以下OPPという)を支持体とし、これにゴム系あるいはアクリル系粘着剤を溶液状、エマルジョン状、ホットメルト状で塗布された包装用粘着テープ、粘着ラベルあるいは表面保護用シート等が広く使用されている。

一般的に粘着剤においては、被着体への接着力<凝集力<支持体への接着力であることが必要とされているが、前記のようにポリエチレンやポリプロピレンを支持体とする場合には、粘着剤の支持体への接着力が弱く、いわゆる輻移り現象、すなわち粘着剤が支持体から剥がれ、被着体へ糊が移ってしまうという好ましくない現象が起こり易い。

これを防止する方法として、従来ポリエチレン

の表面にエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)を、またポリプロピレンの表面に塩素化ポリプロピレンをプライマーとして塗布することにより、支持体と粘着剤との接着性を高めたり、ポリプロピレンの表面をコロナ放電処理し、表面を活性化させることにより、粘着剤との接着性を高めたりする方法が行なわれてきた。しかし、これらの方法は手間がかかり且つ非効率的であり、ポリエチレンやポリプロピレンを無処理のまま、粘着剤用支持体として使用できる粘着剤が望まれていた。また被着体がポリオレフィンの場合、粘着テープまたは粘着ラベル等の接着力が不十分であるという問題もあった。

上記課題を解決するための手段として、可塑剤やタックファイヤーのブレンドによって、接着性および接着性の向上を図ったり、加熱や紫外線・電子線を照射するかあるいは架橋剤を添加することによって、粘着剤の凝集力を向上させることがなされてきた。しかし、これらの方法では、なおポリエチレンやポリプロピレン等の支持体に対す

る十分な接着性が得られていないのが現状である。  
(発明が解決しようとする課題)

本発明は、特にポリエチレンやポリプロピレンなどの難接着性材料を支持体とする各種粘着加工品を製造するのに適した、接着性が良好で且つ粘着物性のバランスのとれた粘着剤組成物を提供するものである。

(ロ) 発明の構成

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、高圧法ポリエチレンの製造において採用される高温、高圧の重合条件下で、エチレン、アクリル酸アルキルエステルおよび片末端(メタ)アクリロイル基を持つマクロモノマーからなる単量体混合物をラジカル共重合することによって製造される、グラフト共重合体を有効成分とする粘着剤が前記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(a) エチレン、(b) アルキル基の炭素数が2~14のアクリル酸アル

キルから選ばれた一種または二種以上のアクリル酸アルキル、(c) 分子の片末端に(メタ)アクリロイル基を有し、数平均分子量が2,000~30,000でT<sub>g</sub>が20℃以上であるマクロモノマーおよび(d) その他のラジカル重合性単量体を、高圧下でラジカル共重合して得られるグラフト共重合体からなり、該グラフト共重合体における上記各成分の割合が、(a): 20~50重量%、(b): 20~70重量%、(c): 1~30重量%および(d): 0~20重量%である粘着剤である。

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明におけるグラフト共重合体の構成単位である、エチレンに由来する単位(以下エチレン単位という)のグラフト共重合体中の割合が、20重量%未満であると、ポリエチレン固有の物性が発現できず、支持体と粘着剤との接着性に劣り、一方50重量%を超えると、粘着剤の粘着性が劣り、また粘着剤としての物性のバランスが損われる。

グラフト共重合体中の成分(b)からなる単位の割合、すなわちアルキル基の炭素数が2~14であるアクリル酸アルキルから選ばれた一種または二種以上のアクリル酸アルキルからなる単位の割合は、前述のとおり20~70重量%であり、より好ましくは25~60重量%である。成分(b)からなる単位が20重量%未満であると、粘着剤の粘着性が劣り、一方70重量%を超えると、相対的にエチレン単位が過少となりポリオレフィンからなる支持体への接着性に劣る。

成分(b)の具体的な単量体としては、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸1-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸デカニル、アクリル酸ドデカニルなどが挙げられ、より好ましくはアクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルである。

つぎに、グラフト共重合体におけるマクロモノ

マーからなる単位の割合は、1～30重量%であり、より好ましくは2～20重量%である。マクロモノマーからなる単位の割合が1重量%未満であると、粘着剤の凝集力が不足し、一方30重量%を超えると粘着性が損なわれる。

本発明において使用し得るマクロモノマーは、数平均分子量が2,000～30,000であって、重合性官能基として分子の片末端に(メタ)アクリロイル基を有する高分子量単量体であり、且つその重合体部分のT<sub>g</sub>が20℃以上のものである。マクロモノマーの数平均分子量が2,000より小さい場合には、得られるグラフト共重合体の枝部分を構成する重合体の分子鎖長が短か過ぎ、ポリマーとしての物性が出にくく、一方30,000を超えるとエチレンなどモノマーとのラジカル共重合性に劣り、所望のマクロモノマー量をグラフト共重合体に導入することが困難となる。より好ましい数平均分子量の範囲は、5,000～20,000程度である。

本発明に使用するマクロモノマーは、粘着剤に

凝集力を付与する理由から、その重合体骨格のT<sub>g</sub>が20℃以上であることが必要であり、かかる重合体骨格を形成し得る単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレンなどのスチレン系単量体、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、 $\beta$ -ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどの(メタ)クリレート、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物などの、T<sub>g</sub>が20℃以上の重合体となる単量体のほか、前記化合物(b)で示されるアルキル基の炭素数が2～14のアクリル酸アルキルエステルも上記単量体と共重合して、共重合体のT<sub>g</sub>が20℃より低くならない範囲であれば、使用することは可能である。

次にマクロモノマーの製造方法について説明する。

ポリスチレン重合体を重合体骨格とするマクロモノマー(以下、ポリスチレン型マクロモノマーという)は、アニオンリビング重合停止法あるいはアニオンリビング重合開始法などにより、合成することができる。例えば、スチレンを通常のアニオンリビング重合により、所定の分子量としたアニオン型ポリスチレンを一旦エチレンオキシドと反応させ、次いでメタクリル酸クロライドと反応させて、ポリマーの片末端にメタクリロイル基を導入する方法(Milkovich法)などがある。

(メタ)アクリル酸またはその誘導体からなる重合体を重合体骨格とするマクロモノマーの合成は、ラジカル連鎖移動法、ラジカル重合の連鎖移動による間接末端停止法または、グループトランスファー重合法(GTP法)などにより行なうことができる。

一例として、ポリメタクリル酸メチルエステルを重合体骨格とするマクロモノマーの製造方法に

ついて記すと、先ずカルボキシ基を含有する連鎖移動剤の存在下に、メタクリル酸メチルエステル単量体を通常使用される重合開始剤で重合せしめて、片末端にカルボキシ基を有する重合体をつくり、次いで該カルボキシ基とグリシジルメタクリレートを反応させてマクロモノマーとする方法(特開昭63-101462号公報など)がある。

また、連鎖移動剤としてメルカプトエタノールを使用し、前記の片末端にヒドロキシ基を持つ重合体をつくり、次にトリレンジイソシアネートで該ヒドロキシ基をイソシアネート化し、更に2-ヒドロキシメタクリレートでマクロモノマーとする方法(米国特許第3689593号公報など)も挙げられる。

市販のマクロモノマーの使用も可能であり、具体的には数平均分子量6,000のポリメタクリル酸メチルエステル型マクロモノマー(東亜合成化学工業製AA-6)、数平均分子量6,000のポリスチレン型マクロモノマー(同上、AS-6)、

数平均分子量約 6,000 のスチレン-アクリロニトリル共重合体型マクロモノマー（同上、AN-6）やSARTOMER社製数平均分子量 13,000 のポリスチレン型マクロモノマー（CHEMLINK 4,500）等が挙げられる。

またグラフト共重合体は、前記エチレン、アクリル酸アルキルおよびマクロモノマーからなる単位以外に、その他のラジカル重合性単量体単位を 0~20 重量%を含有しても良く、かかるラジカル重合性単量体としては、例えば、被着体との接着性を高める目的でアクリル酸、メタクリル酸、（無水）マレイン酸、イタコン酸などのカルボキシル基含有単量体やヒドロキシアクリレート、ヒドロキシメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなどのヒドロキシル基含有単量体を 5 重量%以下使用でき、他に酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрилなどのメタクリル酸アルキルエステル、

スチレンおよびその誘導体、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのグリシジル基含有単量体、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのアミド化合物、アクリロニトリルやビニルピリジン、ビニルピロリドンなどの含N化合物、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレートなどのポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これら、ラジカル重合性単量体は単独または2種以上併用することができる。

本発明におけるグラフト共重合体は、高圧ラジカル重合によって製造される。全単量体の合計量を基準にして、0.001~1 重量%の量のラジカル重合開始剤を用い、重合圧力 500~4,000 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは 1,000~3,500 kg/cm<sup>2</sup>、反応温度 50~400℃、好ましくは 100~350℃の条件下、連鎖移動剤、必要に応じて助剤の存在下に槽型および/または管型反応器内で、前記単量体を同時にまたは段階的に接触、重合さ

せることができる。

上記ラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物、アゾ系開始剤、アミノオキシド化合物などの通常のラジカル重合開始剤が利用出来る。

また、連鎖移動剤としては、水素、プロピレン、ブテン1、C1~28またはそれ以上の飽和脂肪族炭化水素およびハロゲン化置換炭化水素、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、イソブタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロパラフィン類、クロホルムおよび四塩化炭素、C1~28またはそれ以上の飽和脂肪族カルボニル化合物、例えばCO<sub>2</sub>、アセトン、メチルエチルケトンならびに芳香族化合物例えばトルエン、キシレンのような化合物が挙げられる。

#### (ハ) 発明の効果

本発明の粘着剤は、ポリエチレン、ポリプロピレンへの接着性に極めて優れているので、ポリエチレンやポリプロピレンを粘着剤支持体として用いる場合、従来それら樹脂になされた表面処理無しで、支持体として用いることができる。

本発明の粘着剤は、ポリエチレン、ポリプロピレンあるいはOPPを支持体とする各種粘着加工品、例えばラベル、ステッカーなどの粘着ラベル、両面テープ、包装テープ、封函用テープ、マスキングテープなどの粘着テープ、または表面保護用シートなどの原料として有用であるとともに、被着体がポリオレフィンである場合に用いられる粘着ラベル、両面テープまたは粘着テープ等の糊としても好適である。

#### 〔実施例〕

以下、実施例を挙げて、本発明について更に具体的に説明する。なお、各例における部はすべて重量部を意味する。

#### 〔実施例1~4〕

内容積382の攪拌機付き金属製オートクレーブを窒素およびエチレンで充分置換したのち、第1表に示す量のエチレン、アクリル酸アルキルエステル、連鎖移動剤であるn-ヘキサンおよびマクロモノマーを仕込み、更に重合開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキシドを注入し、重合圧力

1.600 kg/cm<sup>2</sup>、重合温度170℃、重合時間1時間の条件下で重合を行った。

生成したポリマーの一部を加熱四塩化炭素に溶解し、これを多量のメチルエチルケトン中に投入して再沈し、更にメチルエチルケトンで洗浄し精製した後、70℃で一晩真空乾燥した。

精製したポリマーについて<sup>13</sup>C-NMRによる分析、赤外分光分析、元素分析を行い、グラフト共重合体の組成を確認した。

<sup>13</sup>C-NMRによる分析は、ポリマーをオルソジクロロベンゼンを溶液とし、130℃、共鳴周波数100 MHzで行った。共重合組成は、主として<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの共鳴シグナルの積分強度比によって求め、得られた共重合組成の信頼性を元素分析値で確認した。

実施例1では、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルにおいては、ポリスチレン単位に由来する145 ppm、41.5 ppm および42.5～47 ppm の各シグナル；エチレン単位およびアクリル酸ブチル単位に由来する10～40 ppm のシグナル；アクリル酸

ブチル単位のカルボニル炭素に由来する170 ppm 付近のシグナルが認められ、上記シグナルの積分強度に基づいて算出した共重合組成は、エチレン単位30.3重量%、アクリル酸ブチル単位63.1重量%およびマクロモノマー単位6.6重量%であり、またグラフト共重合体の元素分析結果は、炭素73.5重量%、水素10.7重量%、酸素15.8重量%であった。

得られたグラフト共重合体の有機溶剤溶液をOPP（無処理：厚さ60 μm）フィルム上に、厚さ30 μmとなるように塗布し、乾燥して粘着剤層を有するフィルムを得た。これにシリコン離型紙を重ね、切断し、それを粘着物性の評価用に使用した。粘着物性としては、タック、接着力および保持力を測定し、結果は表1に示した。

なお、タックはJ. Dow法によるボールタックを25±1℃、65±1% RHで測定した。接着力は上記粘着フィルムを25 mm幅に切断し、ステンレス板に貼付し、JIS-Z-0273に定める180°ピールテストで調べた。貼付け圧力は

2 kgゴムローラー1往復で行い、313長速度は300 mm/分である。

保持力は上記粘着フィルムをステンレス板に接着面積25 mm×25 mmとなるように貼付し、40℃×1 kgの荷重をかけ、荷重の落下する迄の時間を測定して求めた。

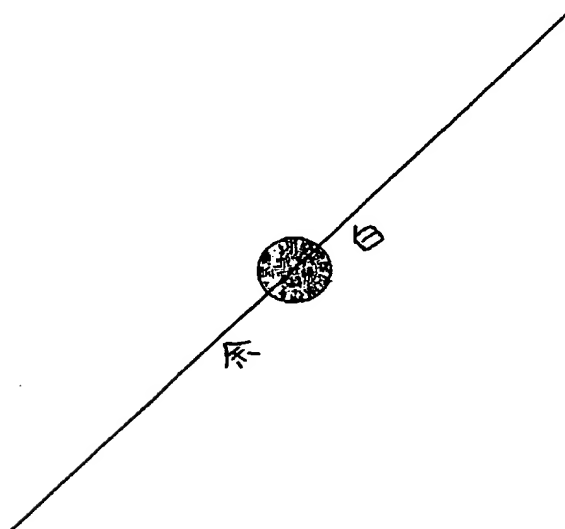


表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
仕 込 み 部	エチレン	1.700	1.700	1.700	1.700
	アクリル酸アルキル	BA	HA	HA	HA
		100	130	110	130
	マクロモノマー	AS-6	AN-6	AA-6	AS-6
		13	10	55	25
	他の単量体	—	—	—	アクリル酸 3
	n-ヘキサン	250	300	250	250
部	トルエン	100	100	250	150
	ジブチルパーオキシド	0.94	0.94	0.96	0.95
	重合体収量 (部)	210	203	260	220
グラフト共重合体組成 (重量%)					
エチレン単位		30.3	40.8	34.9	30.9
アクリル酸アルキル単位		63.1	55.0	42.2	56.2
マクロモノマー単位		6.6	4.2	22.9	10.9
他の単量体単位		—	—	—	2.0
粘着物性					
タック		8	8	5	6
接着力 (g/25mm)		450	570	590	910
保持力 (分)		60分後0.1mmずれ	60分後0.1mmずれ	60分後ずれなし	60分後ずれなし

表中にある次の略号は、それぞれ以下の内容を意味する。

BA: アクリル酸ブチル、HA: アクリル酸2-エチルヘキシル

AS-6: 東亜合成化学工業特製 ポリスチレン型マクロモノマー、数平均分子量 6,000

AN-6: 東亜合成化学工業特製 コポリ (スチレン-アクリロニトリル) 型モノマー、数平均分子量 6,300

AA-6: 東亜合成化学工業特製 ポリメタクリル酸メチル型マクロモノマー、数平均分子量 6,000

特許出願人 東亜合成化学工業株式会社  
日本石油化学株式会社